Experimentelle Beiträge zur Kenntniss der Grove'schen Gaskette.

Habilitationsschrift

welche

nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung der hohen

philosophischen Facultät der Königl. Universität Breslau

zur

Erlangung der venia docendi

Montag, den 23. Juli 1900, Mittags 11 Uhr

in der Aula Leopoldina

öffentlich verteidigen wird

Dr. Emil Bose

Assistent am physikalischen Institut der Universität Breslau.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Opponenten:

Herr Privatdocent Dr. **W. Herz.**

Herr Drd. **P. von Schröder.**

Breslau 1900.

Dr. R. Galle's Buchdruckerei, Breslau, Matthiasstrasse 29.

Experimentelle Beiträge zur Kenntniss der Grove'schen Gaskette.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546302_0077

Das Grove'sche Gaselement:

$$Pt \mid H_2 \mid \text{wässerige Lösung} \mid O_2 \mid Pt,$$

stellt den heutigen Anschauungen gemäss einen reversibeln Weg zur Bildung des Wassers aus seinen gasförmigen Komponenten dar. An Grove's Entdeckung der elektromotorischen Wirksamkeit dieser Gase hat sich eine grosse Reihe von Arbeiten angeschlossen, welche dasselbe Problem zum Gegenstande haben. Dennoch ist die Aufgabe keineswegs als gelöst zu betrachten, wie die letzte grössere Arbeit auf diesem Gebiete, Smale's „Studien über Gasketten",[1]) zeigt.

Die Resultate, welche Smale für die Wasserstoff-Sauerstoffkette erhalten hat, muss ich zunächst einer Besprechung unterziehen.

Smale hat es unternommen, die von Ostwald[2]) zuerst entwickelte Theorie der Gasketten einer eingehenden Prüfung zu unterziehen, da das vorhandene Beobachtungsmaterial bisher nicht geeignet dazu war.

Die Theorie erfordert nun:

1. Unabhängigkeit der elektromotorischen Kraft von der Natur der Elektroden, falls dieselben nur unangreifbar sind.
2. Unabhängigkeit der elektromotorischen Kraft von der Natur des Elektrolyten und von dessen Konzentration.

Die Spannung der Grove'schen Gaskette musste daher in Säuren, Basen und Salzlösungen die gleiche sein. (Dies

---

1) Ztsch. f. physik. Chem. (1894) 14, 577. (1875) 16, 562.

2) Lehrbuch der allg. Chem. II, 1.

gilt nur für Lösungen, in denen bei der Elektrolyse Wasserzersetzung stattfindet.) Die Unabhängigkeit von der Konzentration gilt nur für so verdünnte Lösungen, dass deren Wasserdampfspannung nicht merklich von der des reinen Wassers verschieden ist.

Smale's Messungen der Wasserstoff-Sauerstoffkette zeigen nun aber deutlich, dass die Uebereinstimmung der bei verschiedenen Elektrolyten erhaltenen Werte nur eine ziemlich rohe ist.

Zunächst finden sich Fälle, in denen überhaupt der Stromlieferungsprozess durch Gegenwart eines Depolarisators, also infolge falscher Wahl des Elektrolyten, zu einem ganz anderen geworden ist. Hierher gehören, wie Smale selbst bemerkt, von Säuren mit Sicherheit Jod- und Bromwasserstoffsäure, auch Chlorwasserstoffsäure mit Ausnahme der allergrössten Verdünnungen, jedenfalls auch Essigsäure; ebenso sind die niedrigeren Werte beim Ammoniak auf Nebenreaktionen zurückzuführen. Was die Anwendung von Neutralsalzlösungen betrifft, so liefert dieselbe wegen der bei Stromentziehung sehr schnell sich einstellenden Säure-Alkali-Polarisation leicht zu kleine Werthe und ist daher für eine genaue Bestimmung der elektromotorischen Kraft der Gaskette unter allen Umständen zu verwerfen. Es bleiben daher bei Smale's Messungen von einwandfreien Substanzen nur noch unter den Säuren Schwefelsäure, Phosphorsäure, Trichloressigsäure, für deren Jonen erst Zersetzungspunkte[1]) in Betracht kommen, die höher liegen, als die für Abscheidung des Sauerstoffs als $\overline{OH}$-Jon erforderliche Spannung, unter den Basen Natronlauge und Kalilauge aus demselben Grunde, das heisst, wegen höherer Zersetzungsspannung ihres Kations.[1])

---

[1]) Bose, Inaug.-Dissert. Göttingen und Ztschr. f. Elektrochem. V. 153 (1898).

[2]) Glaser, Inaug.-Dissert. Göttungen und Ztschr. f. Elektrochem. V. 355, 373, 424 (1898).

Für die Säuren hat nun Smale gut übereinstimmende Mittelwerthe gefunden und zwar für:

Schwefelsäure	1,073 Volt,
Phosphorsäure	1,072,
Trichloressigsäure	1,071.

Dagegen findet er für die beiden Basen erheblich höhere Werte:

Natronlauge	1,087,
Kalilauge	1,094.

Die Uebereinstimmung der einzelnen Messungen unter sich zeigt, dass diese Differenzen von $1\frac{1}{2}-2\,\%$ nicht auf einfache Versuchsfehler zurückzuführen sind. Der Beweis der Unabhängigkeit der elektromotorischen Kraft von der Natur des Elektrolyten ist also jedenfalls nicht völlig erbracht.

Dieser Thatbestand sowohl, wie meine bisherigen Erfahrungen mit Gaselektroden liessen mir eine genauere Untersuchung der Grove'schen Gaskette wünschenswerth erscheinen.

Ich habe deshalb eine Reihe von Messungen unternommen, welche sich besonders auf die erreichbare Uebereinstimmung zwischen Gaselektroden gleicher Art, auf die Reversibilität der Grove'schen Gaselemente und die Irreversibilität des zweiten Wasserzersetzungspunktes, sowie auf einen Versuch zur Erreichung des Endzustandes der Wasserstoff-Sauerstoff-Kette beziehen.

Zunächst mögen hier die Versuchsanordnung und die Apparate beschrieben werden.

Versuchsanordnung.

In Fig. I ist die Zusammenstellung der zur Herstellung der Gaselektroden gebrauchten Apparate schematisch wiedergegeben.

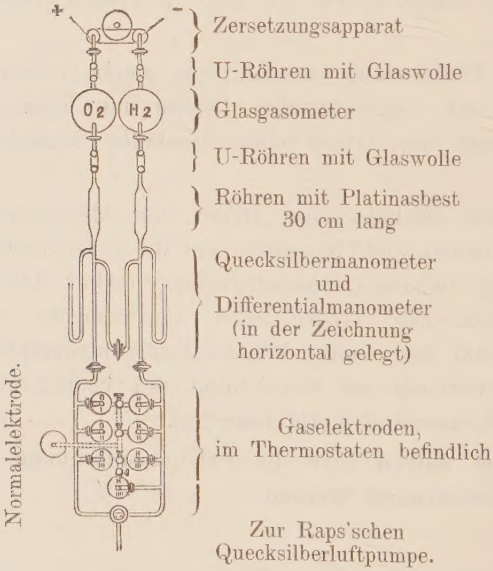
Die Gase (Wasserstoff und Sauerstoff) werden elektrolytisch in einem dem Hoffmann'schen Vorlesungsapparate

zur Wasserzersetzung nachgebildeten Apparate hergestellt, dessen Steigrohr aber durch einen Hahn abgesperrt werden konnte, um ein Evacuiren des Apparats zu ermöglichen.

Von dem Zersetzungsapparat ausgehend passiren die Gase zunächst je ein U-Rohr mit Glaswolle, um mitgerissene Flüssigkeitstropfen zurück zu halten, und treten dann in die zur Ansammlung eines genügenden Gasvorrats dienenden Glasgasometer. Von dort durchstreichen sie wiederum ein U-Rohr mit Glaswolle und dann langsam eine 30 cm lange dicht gestopfte Schicht von stark

Fig. I.

Schema der Versuchsanordnung
(von oben gesehen).



platinirtem Asbest. In dieser wird eine eventuell vorhandene kleine Menge des anderen Gases (Spuren Sauerstoff im Wasserstoff und umgekehrt) durch Wasserbildung vernichtet, ein Vorgang, der sich an den platinirten Platinflächen der Elektroden zwar auch vollziehen würde, der aber dort jedenfalls eine weitere Verzögerung des an sich

schon äusserst langsamen Einstellungsprozesses der Elektroden bedingen müsste. Ferner werden an dem platinirten Asbest auch Spuren von Ozon, die in dem elektrolytischen Sauerstoff vorhanden sein und wegen des grösseren Energieinhalts dieses Gases eine zu hohe elektromotorische Kraft bedingen könnten, zerstört. Erst dann gelangten die Gase an die Elektrodengefässe, vor welchen sich ausserdem noch Quecksilbermanometer zur Bestimmung der Druckdifferenz gegen die Aussenwelt und ein Differentialmanometer mit Wasserfüllung befanden. Letzteres dient dazu, sich von der Druckgleichheit in den beiden Elektroden eines Elementes überzeugen zu können, ehe der dieselben verbindende Hahn geöffnet wird, da andernfalls ein Strömen des Elektrolyten stattfinden würde. Weiterhin schloss sich an das Röhrensystem eine Raps'sche automatische Quecksilberpumpe an. Die Verteilung der Hähne war derart getroffen, dass jede Elektrode für sich evakuirt und auch für sich gefüllt und mit dem Manometer in Verbindung gesetzt werden konnte. Die Elektrodengefässe befanden sich in einem grossen Thermostaten mit elektrischer Regulirung nach Dolezalek,[1]) die Normalelemente und und Normalelektrode in einem grossen Wasserbad von Zimmertemperatur, so dass ihre Temperatur stets genau gemessen werden konnte.

Die grossen Gaselektroden.

Die Elektrodengefässe besassen die Form der Fig. II (siehe umstehend). Der untere Teil eines solchen Glases, ein becherglasartiges, aber ziemlich dickwandiges Gefäss, besitzt einen eingeschliffenen Aufsatz, der oben eine Oeffnung für die Zuleitungen und den Träger der Elektroden hat und an welchen ein Ansatzrohr mit Hahn zum Einführen des Gases angeschmolzen ist. Am Unterteil ist seitlich unten ein aufsteigendes Ansatzrohr mit sogenanntem Luftfange angebracht, der hier als Diffusionswiderstand dient. Mittelst

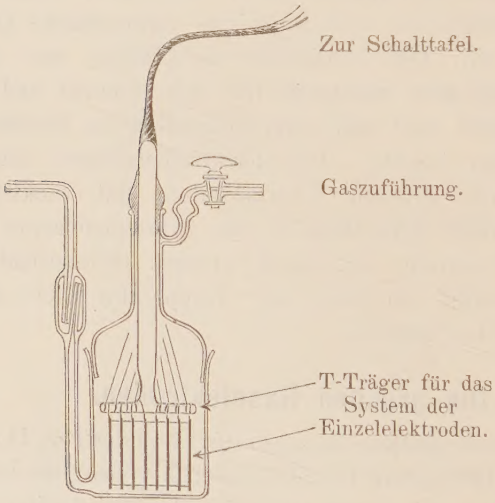
[1]) Ztsch. physik. Chem. 26, 321 (1898).

dieser Ansatzrohre können zwei grosse Gaselektroden zu einem Elemente vereinigt werden. Jedes dieser Elektrodengefässe enthielt nun 8—11 Einzelelektroden, welche sich hängend an einem T-förmigen Träger befanden, dessen senkrechter Schenkel durch die obere Oeffnung des Gefässes ragte.

Als Material für die Einzelelektroden diente Platinfolie und zwar allerdünnste, von W. C. Heräus in Hanau gelieferte, 0,0025 mm dicke Stücke von 5×6 cm Grösse; denn gerade bei ganz dünnen Stücken liess sich am ersten

Fig. II. ca. $^1/_6$ n. G.

Grosse Gaselektrode.



eine genügend vollständige Sättigung und die Beseitigung aller Polarisationen hoffen. Dass trotz dieses dünnen Materials der Ausgleich der Elektroden so sehr viel Zeit braucht (vergl. die Versuche auf Seite 16 und 17) ist ein sprechender Beweis für die ausserordentliche Langsamkeit, mit der sich bei gewöhnlicher Temperatur Diffusionsvorgänge in festen Körpern vollziehen und wohl auch für die Hartnäckigkeit, mit der alle Polarisationsreste festgehalten

werden. An diese $^1/_{400}$ mm dicken Folien war je ein 0,1 mm dicker Platindraht als Ableitung geschweisst. Um den sehr dünnen und demgemäss schwierig zu handhabenden Blättchen die nötige Stabilität zu verleihen und dieselben vor gegenseitiger Berührung zu schützen, war jeder Einzelelektrode ein feiner Rahmen aus dünnen Glasfäden aufgeschmolzen, der auf der einen Fläche die vier Seiten des Rechtecks, auf der andern dessen Diagonalen bildete. Die dünnen Zuleitungsdrähte bildeten jeder eine Schlinge um das horizontale Stück des Glasträgers, an welchem die Elektroden hingen, und gingen dann ohne gegenseitige Berührung durch den engen Zwischenraum um den vertikalen Glasstab herum nach aussen. Dort war an jedem Platindraht ein dünner umsponnener Kupferdraht angelötet; diese letzteren wurden dann zu einem kleinen Kabel vereinigt und gingen zu einer Schalttafel aus Paraffin, auf welcher jeder Einzelelektrode ein eigenes Quecksilbernäpfchen entsprach. Da die sehr nahe hinter einander befindlichen Einzelelektroden noch stark pendelten und ihre Rähmchen sich gegenseitig rieben, so wurden die Ecken der Elektroden noch unter sich durch dünne Glasfäden verbunden, wodurch die sämmtlichen Einzelektroden eines jeden Gefässes zu einem Komplex vereinigt wurden. Nachdem eine grosse Elektrode auf diese Weise zusammengesetzt war, wurde ein Teil der Platten mit Lummer-Kurlbaum'scher Platinirungsflüssigkeit dünn mit Platinschwarz überzogen. Danach wurden die Elektroden gewässert, das destillierte Wasser häufig gewechselt und schliesslich wurden die Gefässe mit einer neuen Füllung zwei Monate sich selbst überlassen, um eine möglichst weitgehende Reinigung zu erreichen.

Die Gaselemente und deren Verbindung mit der Normalelektrode.

Von den so hergestellten sieben grossen Elektroden wurden vier, H_I bis H_{IV}, zu Wasserstoffelektroden und drei, O_I bis O_{III}, zu Sauerstoffelektroden bestimmt und die

Elektroden I, II und III zu drei Gaselementen vereinigt. Dazu wurden dieselben mit ihren unteren Ansatzröhren an zwei Röhren eines Dreiweghahnes angeschmolzen, dessen dritte Röhre einen Ansatz trug, der zur Verbindung mit der Normalelektrode diente. Die einzelne Wasserstoffelektrode H_{IV} erhielt nur einen Hahn zur Verbindung mit der Normalelektrode. Dem ursprünglichen Plane gemäss wollte ich nicht nur die Gaselemente selbst, sondern auch den Verlauf der Einzelpotentiale gegen das konstante Potential einer Ostwald'schen Normalelektrode messen, und zwar sollte die Verbindung mit der Normalelektrode eine derartige sein, dass einerseits Diffusion vermieden war, andererseits die Verbindung unabhängig von dem in den Gaselektroden herrschenden Druck hergestellt werden konnte. Dies geschah in folgender Weise.

Nachdem das vorher evakuirte Element mit dem luftfrei gemachten Elektrolyten beschickt war, was durch das Ansatzrohr des Dreiweghahnes geschah, wurde das Ansatzrohr mit heisser und möglichst steifer Agar-Agar-Gallerte gefüllt, welche an Chlorkalium 0,1 n. war, wie die Lösung der Normalelektrode; in diese Gallerte tauchte dann ein ebenfalls damit gefülltes Glasrohr, welches mit dem zur Normalelektrode führenden Gummischlauch in Verbindung stand. Die Oberfläche der Gallerte in dem Ansatzrohr des Dreiweghahnes wurde mit geschmolzenem Paraffin übergossen. Nach dem Erkalten konnte alsdann auch bei gutem Vakuum in dem Elektrodengefässe ruhig der Hahn geöffnet werden, ohne dass ein Eindringen von Gallerte in die Elektrodengefässe stattfand. Diese Art von Verbindungen scheint sich für niedere Temperaturen einigermassen zu bewähren, hielt aber schon bei 35° nicht mehr Stand, so dass mir einmal durch unvorsichtiges Oeffnen des Hahnes von H_{IV} diese Elektrode verunreinigt wurde.

Die elektrischen Messmethoden.

Die Messung der grösseren Potentialdifferenzen geschah nach einem Kompensationsverfahren unter Anwendung

zweier Widerstandssätze W_1 und W_2, von denen der erstere 12 220 Siemens-Einheiten, der zweite ebensoviel internationale Ohm enthielt. Der erste Widerstandssatz war ausserdem mit Abzweigestöpseln versehen. Da die elektromotorische Kraft der Grove'schen Gaskette bei Atmosphärendruck etwas höher als die des Westonnormalelementes liegt, so ist es im Interesse der Genauigkeit vorteilhaft, nicht die ganze elektromotorische Kraft, sondern nur die Differenz Gaskette—Westonelement zu messen, die sich leicht mit grosser Exaktheit bestimmen lässt. Ebenso lässt sich ziemlich leicht die Differenz Clarkeelement—Gaskette ermitteln, wodurch man eine gegenseitige Controlle der Messungen erhält. Auf diese Weise lässt sich alsdann der Werth der elektromotorischen Kraft der Gaskette zwischen den Werthen für die beiden Normalelemente gewissermassen interpoliren. Als kompensirendes Element diente ein Weston- oder Clarke-Element in der Ausführungsform, wie ich dieselben speciell zu diesem Zwecke konstruirt und an anderem Orte[1]) beschrieben habe.

Diese Elemente zeichnen sich durch einen kleinen inneren Widerstand und grosse Konstanz bei selbst beträchtlicher Stromentnahme aus.

Die an demselben Orte beschriebene Normalelektrode ist nach einem ähnlichen Prinzip konstruirt und erlaubt durch Vorhandensein zweier Elektroden die Konstanz der gebrauchten festzustellen.

Als Galvanometer diente ein d'Arsonval-Instrument von Edelmann mit einer Empfindlichkeit von $1{,}95 \cdot 10^{-9}$ A bei 2,5 m Skalenabstand und nahe aperiodischer Einstellung.

Ueber den Grad der erreichbaren Uebereinstimmung zwischen Gaselektroden gleicher Art.

Schon Schönhein[2]) hat in seinen Arbeiten über die Grove'sche Gaskette den einwandfreien Nachweis geliefert,

[1]) Ztsch. f. Elektrochem. 6, 456 (1900).

[2]) Pogg. Ann. 66, 135. 235.

dass die Aufnahme der Gase in das Metall nicht nur aus dem Gasraum, sondern auch aus der Flüssigkeit erfolgt. Auch Jacobi[1]) führt eine schlagende Bestätigung hierfür mit der richtigen Interpretation an; seine Beobachtung wurde alsdann von Poggendorf[2]) eingehend besprochen und bestätigt.

Umgekehrt wird auch von mit Gas gesättigten Elektroden Gas an den Elektrolyten abgegeben, wie von Helmholtz[3]) bestätigt wurde, und daher ist es durchaus nothwendig, zur Erzielung konstanter Gaselektroden nicht nur die Elektrode selbst, sondern auch die ganze, dieselbe umgebende Lösung mit Gas gesättigt zu halten. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich auch, wie Dolezalek[4]) ausführt, zur schnellen Herstellung einer Wasserstoffelektrode das Flüssigkeitsvolum um die Elektrode möglichst klein zu machen. Trotzdem nun die Möglichkeit einer Aufnahme der Gase direkt aus der Flüssigkeit nicht zu bezweifeln ist, so ist dieselbe doch wegen der langsamen Diffusion in Flüssigkeiten gegenüber der Aufnahmegeschwindigkeit aus dem Gasraum jedenfalls nur eine sehr allmähliche. Demgemäss haben auch die verschiedensten Beobachter, in neuerer Zeit Smale[5]), Glaser[6]) und der Verf., gefunden, dass es durchaus von Wichtigkeit ist, einen Teil der Elektrode in den Gasraum hineinragen zu lassen, um zu konstanten Elektroden zu gelangen.

Den bisherigen Forschern ist es stets schwer gefallen, Gaselektroden unter den gleichen Umständen völlig übereinstimmend zu erhalten. Smale giebt als Unterschiede bei Wasserstoffelektroden 0,001, bei Sauerstoffelektroden 0,002 Volt an. Ich selbst[7]) habe bei einer anderen Elektroden-

[1]) Pogg. Ann. 70, 105.
[2]) Pogg. Ann. 70, 201.
[3]) Pogg. Ann. 150, 483, Ges. Abt. I, 828.
[4]) Ztsch. f. Elektrochem. 5, 553.
[5]) Ztsch. physik. Chem. 14, 577.
[6]) Ztsch. f. Elektrochem. 4, 355, 373, 424.
[7]) Inaug.-Dissert. Göttingen 1898.

anordnung, wo allerdings ein spurenweises Hinzudringen von Luftsauerstoff vielleicht nicht völlig ausgeschlossen war, die Schwankungen für Wasserstoffelektroden trotz der grösseren Kapazität derselben höher angeben müssen, während die Differenzen der Sauerstoffelektroden mit dem Smale'schen Wert von gleicher Grösse waren. Da also doch Differenzen von einigen Tausendsteln eines Volt nicht zu vermeiden waren, habe ich längere Zeit gezweifelt, ob hier überhaupt befriedigende Resultate zu erwarten seien, oder ob unkontrolirbare Umstände die Gaselektroden nur bis zu einem gewissen Grade definirt erscheinen liessen. Eine Antwort auf diese Frage musste vor allen Dingen erbracht werden, ehe die Inangriffnahme der Grove'schen Gaskette irgend welchen sicheren Erfolg versprach.

Es zeigte sich aber, dass verschiedene Platinelektroden, sowohl mit Wasserstoff- als mit Sauerstoffbeladung unter sonst genau gleichen Bedingungen weitergehend definirt sind, als dies für eine exakte Messung der Grove'schen Gaskette erforderlich ist. Es geht dies aus den folgenden Resultaten hervor, welche durch Vergleich der Einzelelektroden in den grossen Gaselektroden erhalten sind.

Diese Elektroden waren im Sommersemester 1899 hergestellt worden und hatten nach der Platinirung und mehrfachen Behandlung mit destillirtem Wasser schliesslich zwei volle Monate (August und September) Zeit gehabt, um, mit einer neuen Wasserfüllung versehen, sich ohne[1]) Kontakt der Einzelelektroden in sich auszugleichen und alle aufgenommenen Stoffe abzugeben. Anfang Oktober wurden dieselben nun nach nochmaliger Behandlung mit destillirtem Wasser mit dem Elektrolyten, verdünnter Schwefelsäure verschiedener Konzentration, beschickt und verweilten mehrere Tage im Vakuum der Quecksilberluftpumpe, ehe ihnen am 23. Oktober die Gase zugeführt wurden.

Am 11. November (Tabelle siehe umstehend) wurde alsdann der erste Vergleich der Einzelelektroden vorgenommen

[1]) Zur Vermeidung von Polarisationsüberlagerungen.

und ergab bei H_{II} bis H_{IV} und O_{II} und O_{III} folgendes Resultat. (H_I war in Folge eines Versehens durch Knallgasexplosion vernichtet und O_I dabei ebenfalls in Unordnung geraten.)

Tabelle I.

Differenzen der Einzelelektroden am 11. November 1899.
$p = 757{,}5$ mm, $t = 25{,}05°$.

Bezeichnung der grossen Elektroden	H_{II}	H_{III}	H_{IV} unplatinirt	O_{II}	O_{III}
Differenzen der Einzelelektroden in 10^{-5} Volt.	+ 6	+4 unplat.	+ 14	+ 2,8	+ 8
	+ 2	+ 8	− 2	+ 46	+ 18
	0	+ 8	+ 8	− 2	+ 22
	0	− 4	+ 4	− 26	+ 16
	+ 10	+ 6	+ 6	− 2	+ 24
	− 2	+2 unplat.	− 2	− 4	+ 8
	+8 unplatinirt	+ 2	+ 8	+ 82	0
	+6 unplatinirt	0	+ 2	+ 10	0
		+8 unplat.	+ 4		
			+ 8		
Grösste Differenzen.	12	12	16	108	24
Mittlere Abweichungen vom Mittel.	4,3	4,7	5,8	22	12

Die Wasserstoffelektroden erweisen sich hiernach wesentlich gleichmässiger, als die Sauerstoffelektroden. Die vorstehenden Differenzen der Einzelelektroden waren aber trotz ihrer fast dreiwöchentlichen Existenz keine dauernd bestehenden, sondern gingen noch stetig, allerdings sehr langsam herunter. Zwei und einen halben Monat darauf, am 25. Januar (Tabelle siehe nebenstehend), waren die Differenzen auf folgende Beträge gesunken.

Tabelle II.

Differenzen der Einzelelektroden am 25. Januar 1900.

Bezeichnung der grossen Elektroden	H_{II}	H_{III}	H_{IV}	O_{II}	O_{III}
Differenzen der Einzelelektroden in 10^{-5} Volt.	+ 0,4	— 0,4	+ 0,4	+ 2,0	— 2
	+ 0,4	— 0,6	— 2,2	+ 5,4	+ 2
	0,0	+ 1,4	+ 2,6	+ 2,0	— 2,6
	0,0	0,0	— 4,2	— 8,0	+ 1,2
	+ 1,0	+ 0,2	+ 4,4	+ 2,8	— 2,4
	0,0	+ 0,4	— 5,4	+ 2	— 1,8
	+ 0,4	0,0	+ 2,0	— 10	0
	+ 1,2	— 0,8	— 2,8	0	0
		+ 0,4	+ 2,4		
			— 3,4		
Grösste Differenzen.	1,2	2,2	9,8	15,4	4,6
Mittlere Abweichungen vom Mittel.	0,43	0,47	2,98	4,03	1,50

Es zeigt sich aus den Tabellen, dass die Elektroden sich noch wesentlich gebessert haben; die Differenzen der Wasserstoffelektroden von H_I und H_{II} sind etwa auf den zehnten Teil heruntergegangen, während sich H_{IV}, in welche durch ein Versehen etwas Gelatine aus der Leitung zur Normalelektrode gelangt war, sehr viel weniger gebessert hat. Die Abweichungen der Sauerstoffelektroden von einander sind wesentlich grösser und die Besserung ist auch eine langsamere, bei O_{II} sind die Differenzen auf etwa $^1/_5$, bei O_{III} auf $^1/_8$ der früheren Werte heruntergegangen. Die Unterschiede gleicher Elektroden in demselben Gefäss gehen aber, wie sich zeigt, schliesslich jedenfalls bis auf Werthe von einigen Hunderttausendstel Volt und darunter

herab, wodurch also bewiesen ist, dass die Uebereinstimmung völlig ausreicht, um eine exakte Bestimmung der elektromotorischen Kraft der Grove'schen Gaskette als durchaus möglich erscheinen zu lassen. Besonders deutlich aber tritt aus den mitgeteilten Resultaten die ausserordentliche Langsamkeit des Vorganges zu Tage, betreffend welcher schon Helmholtz[1]) erwähnt, dass bei Drähten von 0,5 mm Durchmesser mindestens acht Tage nötig sind, um eine annähernd vollständige Sättigung mit Wasserstoff zu erzielen.[2])

Der Werth der elektromotorischen Kraft der Gaskette ist sicherlich höher, als er bisher angenommen wurde.

Die Langsamkeit, mit der sich die Sättigung der Elektroden vollzieht, wofür die Messungen über die Uebereinstimmung verschiedener gleichartiger Elektroden ein beredtes Zeugniss ablegen, kam auch bei dem Versuche, die elektromotorische Kraft der Wasserstoff-Sauerstoffkette genau zu messen, aufs deutlichste zum Ausdruck und vereitelte bisher völlig die Erreichung des ursprünglichen Zweckes der Arbeit.

Bei der grossen Leichtigkeit, mit der namentlich Wasserstoffgas sich durch die kleinsten Undichtigkeiten drängt, erschien der Druck und namentlich die Reinheit des Gases sicherlich nicht auf Wochen hinaus garantirt, zumal eine Prüfung der Elektroden auf ihre völlige Dichtigkeit während eines Versuches unmöglich war. Ein Versuch, bei 40° zu arbeiten, wo der Verlauf der Einstellung

[1]) Wied. Ann. 11, 717, Berl. Ber. der Akad. 11. März 1880 Ges. Abh. I. 919.

[2]) Auch Hittorf giebt Beobachtungen an (Ztsch. physik. Chem. 10, 593), aus denen besonders die Schwierigkeit hervorgeht, Wasserstoff aus Platin zu entfernen. Ein nur 0,006 mm dickes Platinblech wurde 22 Stunden starken Strömen als Anode ausgesetzt und dann in einer evakuirten Porzellanröhre zum starken Glühen erhitzt; trotzdem enthält es noch immer Wasserstoff.

jedenfalls ein beträchtlich schnellerer sein musste, scheiterte an dem Umstande, dass schon unterhalb dieser Temperatur die Guttaperchadichtung des Elektrodenhalses weich und undicht wurde. Der Versuch, auf diesem Wege zu einer genauen Bestimmung der Grove'schen Gaskette zu gelangen, musste also völlig aufgegeben werden; dagegen haben die grossen Gaselektroden zur Feststellung der erreichbaren Uebereinstimmung zwischen gleichartigen Elektroden und zum Nachweise der Reversibilität der Gaskette vorzügliche Dienste geleistet. Vor allen Dingen aber war mit ihnen der Beweis möglich, dass die bisher gemessenen Werthe der elektromotorischen Kraft sicherlich nur untere Grenzen des wirklichen Werthes sind. Hierfür sprechen folgende Beobachtungen (siehe umstehende Tabelle).

Das Element, das am 24. Oktober mit den Gasen beschickt war, hatte schon am 3. November eine elektromotorische Kraft, die bedeutend grösser ist als die von Smale bei Säuren gefundenen Werthe. Von da an geht der Anstieg der Spannung nur noch sehr langsam vorwärts. Am 5. und 6. ist der regelmässige Gang durch Druckänderung unterbrochen worden, doch ging der Anstieg in den nächsten Tagen noch deutlich weiter. Schliesslich sank dann nach Passiren eines Maximums von 1,106 Volt die elektromotorische Kraft sogleich wieder langsam und zeigte so, dass leider die Apparate für die lange Versuchsdauer nicht genügend dicht hielten. Es ergab sich aber jedenfalls, dass auch in saurer Lösung selbst Smale's höchste bei Basen gefundenen Werthe sicher überschritten werden, dass also der Endzustand der Elemente bei Smale noch nicht erreicht war. Dieser Einwand trifft gleichermassen alle übrigen bisher ausgeführten Messungen von Gaselementen, und es wird besonderer Vorsichtsmassregeln bedürfen, um überhaupt zu einer genauen Bestimmung von Gasketten zu gelangen.

Ich betrachte auch den von mir gefundenen Werth bisher nur als eine untere Grenze.

Tabelle III.

Element H_{II}—O_{II} bei 25,0° H_2SO_4 0,1 aequ.

Zeit	H_2 gegen Normalelektrode		O_2 gegen Normalelektrode		E (a)	E (b)	E direkt gemessen
	a	b	a	b			
3. November, 9—10	0,43222	0,43195	0,65869	0,65924	1,09091	1,09119	1,0900
3. „ 3—4	0,43237	0,43260	0,65957	0,66070	1,09194	1,09330	1,0927
4. „ 5—6 Uhr Nachm.	0,43290	0,43271	0,66392	0,66469	1,09682	1,09740	1,0970
6. „	0,44521	0,44309	0,65470	0,65098	1,09991	1,09407	1,0928
7. „	0,43303	0,43282	0,66046	0,66050	1,09349	1,09332	1,0937
8. „	0,43333	0,43278	0,66704	0,66717	1,10037	1,09995	1,1003
9. „	0,43374	0,43351	0,66837	0,66867	1,10211	1,10218	1,1024
11. „	0,43380	0,43308	0,67053	0,67057	1,10433	1,10365	1,1046

Ueber die Reversibilität der Grove'schen Gaskette.

Als bester Beweis für den reversibeln Verlauf eines Vorganges ist wohl die Gültigkeit der Gleichung:

$$F - U = T \frac{d F}{d T}$$

anzusehen, wonach die Differenz der Aenderungen von freier Energie und Gesammtenergie gleich dem mit der absoluten Temperatur multiplicirten Temperaturkoefficienten der freien Energie ist.

Haben wir zum Beispiel einen chemischen Vorgang wie die Wasserbildung in der Grove'schen Gaskette, und betrachten wir die Umsetzung von einem Grammäquivalent, so ist $F = 96540 \times E$ Volt—Coulomb die maximale Arbeit, welche bei dem Vorgang zu gewinnen ist, und U, die Aenderung der Gesammtenergie, ist die auf die gleiche Substanzmenge berechnete Reactionswärme bei der Verbrennung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser; wir können also als Bedingung für die Reversibilität der Gaskette ohne Rücksicht auf das Masssystem schreiben:

$$E - Q = T \frac{d E}{d T}$$

Diese Gleichung ist zuerst von Smale geprüft und bestätigt gefunden worden und Glaser's Bestimmungen von E und $\frac{d E}{d T}$ stimmen mit den Smale'schen Werthen gut überein.

Diese Messungen können nun aber wohl kaum schon als ein strenger Beweis der Reversibilität der Grove'schen Gaskette angesehen werden, denn die Bestimmung des Temperaturkoefficienten für die Anwendung dieser Gleichung hat nur dann Werth, wenn sich die bei verschiedenen Temperaturen gemessenen elektromotorischen Kräfte der Gaskette auf denselben Zustand des Elements beziehen, speciell also auf den Endzustand, der aber, wie schon oben auseinandergesetzt, bisher wohl kaum jemals erreicht worden ist.

Da wir aber über die Vergleichbarkeit der Zustände eines Gaselements keinerlei Anhaltspunkte haben und der Absolutwerth wahrscheinlich noch um mehrere Prozente unsicher ist, so erscheint mir vorläufig die genaue Prüfung der Reversibilität des Elements mit Hülfe der obigen Gleichung noch nicht ausführbar, sondern an die exakte Messung der Gaskette selbst gebunden zu sein. Eines sicheren Beweises aber bedurfte die Reversibilität der Grove'schen Gaskette, da dieselbe überhaupt in Frage gezogen werden konnte, insbesondere auf Grund der Arbeiten von Richarz und Lonnes[1]), welche die Entstehung von Wasserstoffsuperoxyd bei Spannungen von etwas mehr als 1 Daniell an, also sehr nahe der elektromotorischen Kraft der Gaskette, nachgewiesen haben.

Aus diesen Gründen erschien es mir, zumal auf der Annahme eines umkehrbaren Vorganges die ganze Theorie der Gaskette beruht, von grösster Wichtigkeit, zunächst noch auf einem andern, rein experimentellen Wege eine möglichst exakte Prüfung der Reversibilität der Wasserstoff-Sauerstoffkette auszuführen, die von der obigen Gleichung und überhaupt von der Kenntniss des Absolutwerthes der elektromotorischen Kraft des Elements völlig unabhängig ist. Hierzu diente folgende Ueberlegung: Ist die Wasserbildung in der Grove'schen Gaskette reversibel, so muss sich auch die Reaktion umkehren lassen, ohne dass eine nachweisbare Aenderung der elektromotorischen Kraft eintritt. Das Element muss sich also beim Laden und Entladen mit gleichen Kräften durchaus gleich verhalten, d. h. dem Ohm'schen Gesetze in seiner einfachsten Gestalt folgen: $e = i w$.

Diese Prüfung liess sich nun mit meinen sehr grossen Elektroden[2]) mit grosser Genauigkeit ausführen.

Ich benutzte also meine Gasketten nach beiden Seiten

[1]) Ztsch. f. physik. Chem. 20, 18 (1896).

[2]) Die eingetauchte grösstentheils platinirte Platinfläche jeder Elektrode betrug mehrere Hundert Quadratcentimeter.

hin mit annähernd gleichen Kräften, d. h. ich entzog ihnen einmal Strom und schickte ein andermal Strom in sie hinein und bestimmte die sehr kleinen Stromstärken und die treibenden Kräfte.

Da die Ketten wegen ihrer Grösse und der möglichst geringen Beanspruchung nicht merklich polarisirt werden konnten, mussten die treibende elektromotorische Kraft e (das heisst die Differenz von Spannungen des Elements und der gegengeschalteten Kraft) und die Stromstärke i einander proportional sein, in einem e-i-Coordinatensystem musste die Abhängigkeit beider sich also durch eine den Nullpunkt passirende Gerade darstellen lassen. War nun die Gaskette reversibel, so mussten beide Grade, sowohl die, welche positiven, als die, welche negativen Kräften entsprach, durch den Nullpunkt gehen und beide ausserdem die gleiche Richtungskonstante haben, also in ihren Verlängerungen aufeinanderfallen.

Drückt man die Beobachtungen durch lineare Gleichungen aus, so mussten die für entgegengesetzte Kräfte extrapolirten Werthe auch ziemlich genau die betreffenden Beobachtungen darstellen und eine gemeinsame Gleichung beide Beobachtungsreihen gut in sich aufnehmen. Der Abstand der Schnittpunkte der beiden Geraden mit der e-Axe ergiebt den etwaigen Unterschied der elektromotorischen Kraft bei positiven und negativen Kräften.

Dieser Probe gegenüber, die bis zu Kräften von $\pm$ 0,04 Volt und mehr ausgedehnt wurde, hat die Grove'sche Gaskette aufs beste bestanden, wie aus den umstehenden Tabellen IV und V hervorgeht.

Aus der Tabelle IV lässt sich Folgendes entnehmen.

Die drei nach der Methode der kleinsten Quadrate bestimmten Gleichungen für positive oder negative oder für beide Kräfte zusammen stimmen gut miteinander überein.

Es gilt:

für positive Kräfte: $i = -0{,}09 + 462\,e$

„ negative „ $i = +0{,}01 + 454\,e$

„ beide „ $i = +0{,}028 + 455\,e$

Tabelle IV.

Reversibilitätsbestimmung der Gaskette. Element $O_{II} - H_{II}$.

Treibende E. M. K.	Beobachtete Stromstärke	Berechnete Stromstärke nach eigener Formel	Fehler derselben	Berechnete Stromstärke, gemeinsame Formel	Fehler derselben	Berechnete Stromstärke, Formel für die entgegengesetzte Kraft	Abweichung.
+ Kräfte, Kette wird geladen.		$i = -0{,}09 + 462\,e$		$i = +0{,}028 + 455\,e$		$i = +0{,}01 + 454\,e$	
0,0000	+ 0,09	— 0,09	— 0,09	0,028	+ 0,028	+ 0,01	+ 0,01
0,0032	1,42	1,39	— 0,03	1,48	+ 0,06	1,46	+ 0,04
0,0063	2,87	2,82	— 0,05	2,89	+ 0,02	2,86	— 0,01
0,0094	4,26	4,25	— 0,01	4,30	+ 0,04	4,27	+ 0,01
0,0125	5,77	5,68	— 0,09	5,72	— 0,05	5,67	— 0,10
0,0158	7,22	7,21	— 0,01	7,22	± 0,00	7,17	— 0,05
0,0191	8,70	8,73	+ 0,03	8,72	+ 0,02	8,66	— 0,04
0,01223	10,21	10,21	± 0,00	10,18	— 0,03	10,11	— 0,10
0,0156	11,67	11,73	+ 0,06	11,68	+ 0,01	11,61	— 0,06
0,0189	13,16	13,26	+ 0,10	13,18	+ 0,02	13,10	— 0,06
0,01322	14,68	14,78	+ 0,10	14,68	± 0,000	14,60	— 0,08

0,0155	+ 16,23	— 16,41	+ 0,08	16,18	— 0,05	+ 16,09	— 0,14
0,0188	+ 17,78	— 17,83	+ 0,05	17,60	— 0,10	+ 17,59	— 0,19
0,01422	+ 19,40	— 19,40	+ 0,03	19,23	— 0,14	+ 19,13	— 0,24
— Kräfte, der Kette wird Strom entzogen.		i = + 0,01 + 454 e				i = — 0,09 + 462 e	
0,0000	— 0,00	+ 0,01	+ 0,01	0,028	+ 0,028	— 0,09	— 0,09
0,0031	— 1,49	+ 1,39	— 0,10	1,38	— 0,11	— 1,52	+ 0,03
0,0062	— 2,94	+ 2,80	— 0,14	2,79	— 0,15	— 2,95	+ 0,01
0,0093	— 4,30	+ 4,21	— 0,03	4,20	— 0,10	— 4,38	+ 0,08
0,00123	— 5,73	+ 5,62	— 0,11	5,61	— 0,12	— 5,82	+ 0,09
0,0054	— 7,08	+ 6,98	— 0,10	6,98	— 0,10	— 7,20	+ 0,12
0,0084	— 8,46	+ 8,34	— 0,12	8,35	— 0,11	— 8,59	+ 0,13
0,00214	— 9,71	+ 9,70	— 0,01	9,71	± 0,00	— 9,98	+ 0,27
0,0044	— 11,05	+ 11,07	+ 0,02	11,07	+ 0,02	— 11,36	+ 0,31
0,0073	— 12,38	+ 12,38	± 0,00	12,39	— 0,01	— 12,79	+ 0,32
0,00303	— 13,68	+ 13,75	+ 0,07	13,76	+ 0,08	— 14,08	+ 0,40
0,0033	— 15,02	+ 15,11	+ 0,09	15,12	+ 0,10	— 15,47	+ 0,45
0,0062	— 16,31	+ 16,42	+ 0,11	16,44	+ 0,13	— 16,81	+ 0,50
0,0092	— 17,60	+ 17,79	+ 0,19	17,81	+ 0,21	— 18,20	+ 0,60

Tabelle V.

Reversibilitätsbestimmung der Gaskette. Element $H_{III}-O_{III}$.

Treibende E. M. K. in Volt	Beobachtete Stromstärke	Berechnete Stromstärke nach eigener Formel	Fehler derselben	Berechnete Stromstärke, gemeinsame Formel	Fehler derselben	Berechnete Stromstärke, Formel für die entgegengesetzte Kraft	Abweichung.
Positive Kräfte, (Kette wird geladen.)			$.10^{-2}$		$.10^{-2}$		$.10^{-2}$
0,0000	0,00	+ 0,031	+ 3	+ 0,008	+ 1	0,009	— 1
0,0022	1,40	+ 1,43	+ 3	+ 1,43	+ 3	1,42	+ 2
0,0063	2,80	+ 1,85	+ 5	+ 2,81	+ 1	2,80	± 0
0,0094	4,22	+ 4,23	+ 1	+ 4,19	— 3	4,18	— 4
0,0125	5,62	+ 5,62	0	+ 5,58	— 4	5,57	— 5
0,0158	7,06	+ 7,09	+ 3	+ 7,05	— 1	7,04	— 2
0,0223	8,52	+ 8,57	+ 5	+ 8,52	0	8,51	— 1
0,0256	9,97	+ 10,00	+ 3	+ 9,95	— 2	9,94	— 3
0,0289	11,48	+ 11,47	— 1	+ 11,42	— 6	11,41	— 7
0,0322	12,89	+ 12,95	+ 6	+ 12,89	0	12,88	— 1
0,0355	14,40	+ 14,42	+ 2	+ 14,36	— 4	14,35	— 5

0,0355	15,89	+ 15,90	+ 1	+ 15,83	— 6	15,82	— 7
0,0388	17,37	+ 17,47	0	+ 17,30	— 7	17,29	— 8
0,0422	18,95	+ 18,89	— 6	+ 18,82	— 13	18,81	— 14
0,0456	20,44	+ 20,41	— 3	+ 20,34	— 10	20,33	— 11
negative Kräfte, (der Kette wird Strom entzogen.)							
0,0000	0,00	— 0,009	— 1	— 0,008	— 1	+ 0,03	+ 3
0,0031	1,43	— 1,39	— 4	— 1,38	— 5	+ 1,36	— 7
0,0062	2,79	— 2,78	— 1	— 2,77	— 2	+ 2,74	— 5
0,0093	4,17	— 4,16	— 1	— 4,15	— 2	+ 4,13	— 4
0,0124	5,50	— 5,57	+ 4	— 5,53	+ 3	+ 5,51	— 1
0,0154	6,91	— 6,88	— 3	— 6,87	— 4	+ 6,85	— 6
0,0184	8,18	— 8,22	+ 4	— 8,21	+ 3	+ 8,19	+ 1
0,0214	9,51	— 9,55	+ 4	— 9,54	+ 3	+ 9,54	+ 3
0,0244	10,84	— 10,89	+ 5	— 10,88	+ 4	+ 10,88	+ 4
0,0273	12,17	— 12,19	+ 2	— 12,18	+ 1	+ 12,17	0
0,0303	13,50	— 13,52	+ 2	— 13,51	+ 1	+ 13.51	+ 1
0,0333	14,77	— 14,86	+ 9	— 14,85	+ 8	+ 14,86	+ 9
0,0362	16,03	— 16,16	+ 13	— 16,15	+ 12	+ 16,15	+ 12
0,0392	17,31	— 17,49	+ 18	— 17,48	+ 17	+ 17.41	+ 18
0,0422	18,62	— 18,83	+ 21	— 18,82	+ 20	+ 18.83	+ 21

Die grösste Differenz der Richtungskonstanten beträgt also weniger als 2%. Werden die Beobachtungen nacheinander durch die eigene, entgegengesetzte oder gemeinsame Formel dargestellt, so ist der durchschnittliche Fehler:

Eigene Formel: $\delta = 0{,}067$
Andere „ $\delta = 0{,}162$
Gemeinsame „ $\delta = 0{,}066$.

Berechnet man aus den beiden ersten Gleichungen die Differenz der Schnittpunkte mit der e-Axe also für $i = o$, so ist:

für positive Kräfte: $\Delta e_p = + 0{,}0002$ Volt
„ negative „ $\Delta e_n = - 0{,}00002$ „

$$\Delta e_p - \Delta e_n = \Delta e = + \mathbf{0{,}00022\ Volt.}$$

Die Uebereinstimmung ist schon als eine gute zu bezeichnen, doch erwies sich dieselbe bei dem zweiten Versuch noch als bedeutend besser, wie Tabelle V und die anderen in derselben Ordnung mitgetheilten Daten zeigen (siehe Tabelle V Seite 26 und 27):

Formel für:

positive Kräfte: $i = + 0{,}031 + 447\,e$
negative „ $i = - 0{,}009 + 443\,e$
beide „ $i = + 0{,}008 + 446\,e$

Differenz der Richtungskonstanten weniger als 1%.

Durchschnittlicher Fehler für:

Eigene Formel: $\delta = 0{,}045$
Andere „ $\delta = 0{,}055$
Gemeinsame „ $\delta = 0{,}049$

Ferner wird:

$\Delta e_p = - 0{,}0000\,649$
$\Delta e_n = + 0{,}0000\,203$

$$\Delta e_p - \Delta e_n = \Delta e = - \mathbf{0{,}00009\ Volt.}$$

Die Uebereinstimmung ist hier vorzüglich zu nennen und da die Δe beider Versuche noch dazu nach verschiedenen Seiten fallen, dürfte mit diesen Versuchen ein

einwandsfreier Beweis der Reversibilität der Grove'schen Gaskette erbracht sein. Es lässt sich jedenfalls sagen, dass die Differenz der elektromotorischen Kräfte der Kette beim Laden und Entladen sicherlich erheblich kleiner als: 0,02% der elektromotorischen Kraft ist.

Bei den benutzten Stromstärken, die übrigens sehr klein waren (denn die grösste mit 20,41 angegebenen betrug:

$$20{,}41 . 1{,}95 . 10^{-9}\ \text{A} = 0{,}4 . 10^{-6}\ \text{A}),$$

erwiesen sich die Zellen dem gradlinigen Verlauf der Beobachtungen nach vermöge der sehr grossen Elektrodenfläche als durchaus unpolarisirt, nur bei den grössten elektromotorischen Kräften fängt eine Polarisation eben an merklich zu werden, das heisst die Stromstärke hinter der Kraft etwas zurück zu bleiben.

Es entspricht nun die elektromotorische Kraft der Gaskette dem niedrigsten dem Wasser zukommenden Zersetzungspunkte, der von Glaser[1]) zuerst genauer beobachtet worden ist; dieser stellt also hiernach den Zersetzungspunkt für die reversible Wasserzersetzung dar, wie das auch aus seinem Zusammenfallen mit der Gaskette gefolgert worden ist. Nun zeigt aber das Wasser noch einen zweiten Zersetzungspunkt bei einer Spannung von 1,67—1,68 Volt, der zuerst genau von Helmholtz[2]) bestimmt worden ist. Aus der Reversibilität des einen Zersetzungspunkts folgt aber mit Sicherheit die Irreversibilität des andern. Es wird also ein Nachweis, dass es sich bei dem Vorgang bei einer Spannung von 1,67 Volt sicherlich nicht um einen umkehrbaren Prozess der Wasserbildung aus den beiden Gasen H_2 und O_2 handelt, gleichzeitig die Reversibilität des Gaselements noch sicherer erscheinen lassen.

Eine Bestimmung des Temperaturkoefficienten dieses zweiten Wasserzersetzungspunktes zeigt auch wirklich, dass die nur für reversible Vorgänge gültige Gleichung:

---

[1]) l. c.

[2]) Wied. Ann. 34, 737, Ges.-Abth. 3, 267.

$$E - Q = T \frac{dE}{dT}$$

hier durchaus nicht erfüllt ist.

Die einzige bisher ausgeführte Bestimmung des zweiten Wasserzersetzungspunktes bei höherer Temperatur fand sich in einem allerdings zu einem andern Zweck angestellten Versuche von Danneel,[1]) wo sich der Zersetzungspunkt bei einer Temperatur von 109° zu 1,2 Volt ergiebt. Nehmen wir ihn bei 18° zu 1,67 Volt an, so ergiebt sich:

$$\frac{dE}{dT} = -0{,}0052 \text{ Volt.}$$

Ich habe dann selbst Bestimmungen des Temperaturkoefficienten unternommen, indem ich die Depolarisation einer bis zu starker Wasserzersetzung bei 100° polarisirten Gaskette verfolgte. Da es sich nur um eine rohe Probe auf die Gültigkeit der obigen Gleichung handelt, führe ich nur einen Versuch an, bei welchem der Spannungsabfall folgendermassen verlief:

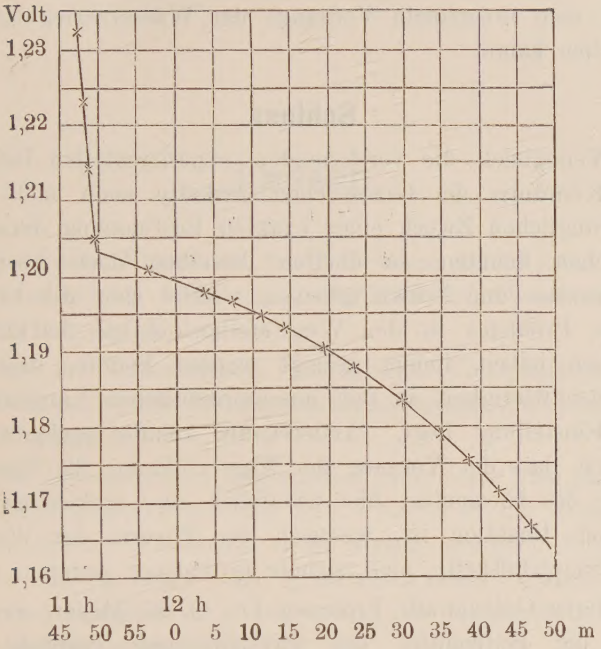
Tabelle VI.

Zeit	Spannung
11 h 47 m 50 s	1,2324
11 h 48 m 15 s	1,2232
11 h 48 m 50 s	1,2144
11 h 49 m 50 s	1,2052
11 h 56 m 45 s	1,2007
12 h 3 m 40 s	1,1982
12 h 7 m 10 s	1,1964
12 h 11 m — s	1,1946
12 h 14 m 30 s	1,1928
12 h 19 m 35 s	1,1902
12 h 23 m 50 s	1,1877
12 h 29 m 50 s	1,1835
12 h 35 m — s	1,1792
12 h 39 m 20 s	1,1751
12 h 43 m 30 s	1,1709
12 h 47 m 25 s	1,1667

[1]) Inaug.-Dissert. Göttingen 1897.

Fig. III.

2. Wasserzersetzungspunkt.



Daraus bestimmt sich:

$$E = 1{,}204 \text{ Volt bei } 100^0,$$

woraus sich

$$\frac{dE}{dT} = -0{,}0057 \text{ Volt ergiebt}$$

in genügender Uebereinstimmung mit dem Danneel'schen Werte. Berechnet man mit Hülfe der Bildungswärme des Wassers (67 520 cal für eine Gramm-Molekel) und der

$$E - Q = T\frac{dE}{dT}$$

den Temperaturkoefficienten, so erhält man:

$$\frac{dE}{dT} = \frac{1{,}67 - 1{,}46}{273 + 18} = +0{,}00072 \text{ Volt},$$

also einen Werth, der nicht nur der Zahl, sondern auch dem Vorzeichen nach von dem thatsächlich gefundenen

völlig abweicht, so dass hierdurch mit Sicherheit bewiesen ist, dass der zweite Wasserzersetzungspunkt zweifellos nicht dem reversibeln Vorgange der Wasserzerlegung entsprechen kann.

Schluss.

Wenngleich die vorstehenden experimentellen Beiträge zur Kenntniss der Grove'schen Gaskette auch nicht den ursprünglichen Zweck einer exakten Bestimmung derselben erreichen konnten, so dürften dieselben doch über die Hindernisse und Schwierigkeiten, welche sich der Lösung dieses Problems in den Weg stellen, einige Aufklärung gegeben haben, indem gezeigt werden konnte, dass die Hauptschwierigkeit in der ausserordentlichen Langsamkeit der Einstellung liegt. Andererseits konnte nachgewiesen werden, dass der Vorgang der Wasserbildung, die Energiequelle des Elementes, hier zweifellos eine umkehrbar verlaufende Reaktion ist, wodurch der Theorie der Wasserstoff-Sauerstoffkette eine sichere Grundlage gegeben wird.

Herrn Geheimrath Professor Dr. O. E. Meyer, welcher mir die Hülfsmittel des physikalischen Instituts der Universität Breslau zu dieser Untersuchung gütigst zur Verfügung stellte, bin ich dafür zu grösstem Danke verpflichtet.

Thesen.

1. Der gute Nutzeffekt des Auer'schen Glühlichtes wird grösstentheils durch das auswählende Emissionsvermögen der seltenen Erden bedingt.
2. Bei der Untersuchung galvanischer Combinationen ist die Kenntniss der Einzelpotentialdifferenzen von besonderer Wichtigkeit.
3. Die Abweichungen der starken Elektrolyte vom Massenwirkungsgesetz scheinen ihre Ursache in der selbst bei verdünnten Lösungen nicht streng gültigen Annahme zu haben, dass die Kohlrausch'schen Wanderungsgeschwindigkeiten u und v von der Konzentration unabhängig seien.
4. Die Anwendung der Beckmann'schen Siedemethode auf verdünnte Lösungen ist nur mit Hülfe eines guten Druckregulators einer grösseren Genauigkeit fähig.